

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-269783

(43)公開日 平成5年(1993)10月19日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 9 C 45/00		7344-4F		
33/44		8927-4F		
33/52		8927-4F		
33/76		8927-4F		
39/00		2126-4F		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-102034

(22)出願日 平成4年(1992)3月27日

(71)出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72)発明者 遠嶋 一則

東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日

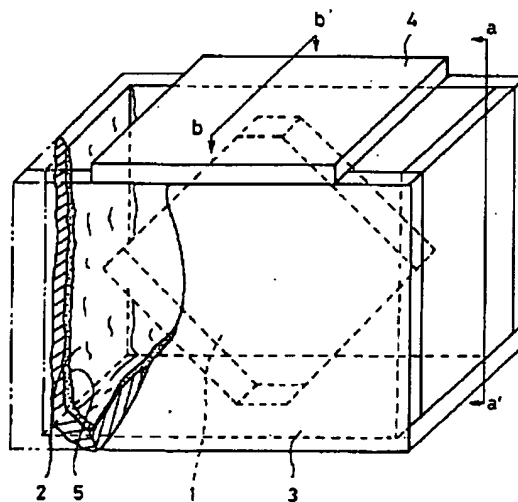
本ゼオン株式会社内

(54)【発明の名称】 反応射出成形品の製造法

(57)【要約】

【目的】 中子を配置した型内に反応性液状原料を供給して、型内で重合させる反応射出成形品の製造法において、アンダーカット形状や中空部のある成形品を効率よく成形するための方法をを提供する。

【構成】 溶剤に易溶性または熱溶融性のポリマーで成形された発泡体の中子として用いた型内に反応性液状原料を供給して型内で重合させ、型から成形品を取り出し、溶剤処理または加熱処理により中子を取り除く反応射出成形品の製造法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 中子を配置した型内に反応性液状原料を供給して型内で重合させる反応射出成形品の製造法において、溶剤に易溶性または熱溶融性のポリマーで成形された発泡体を中子として用いた後、型から成形品を取り出し、溶剤処理または加熱処理により中子を取り除くことを特徴とする反応射出成形品の製造法。

【請求項2】 中子がスキン層を有する発泡体である請求項1記載の製造法。

【請求項3】 溶剤処理または加熱処理を成形品の保管あるいは搬送後に実施する請求項1記載の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、アンダーカット形状や中空部のある成形品の製造法に関する。さらに詳しくは、成形時に樹脂（以下マトリックス）と一体に成形した発泡体の中子を、成形後に、加熱または溶剤により成形品から取り除くことによりアンダーカット形状や中空部のある成形品を効率よく製造する反応成形による成形品の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】反応成形により、中子を配置した型内に反応性液状原料を供給し、型内で重合を行い、成形品を製造する方法は、一般に周知の方法である。例えば、特開平1-247123号公報には、シリコーンゴム製の中子を型内に設置し、反応射出成形（以下RIM）した後、該中子を引き抜き、中空製品を製造する方法が開示されている。

【0003】かかる発明により、複雑な中空部をもつ成形品を、一体で、生産性よく製造することが可能となった。しかしながら、かかる製造方法は、中子が引き抜けない形状の製品には使用できないという問題がある。

【0004】また、特開平3-266743号公報には、熱溶融性または水溶性材料からなる中子を支持させた型内に、溶融性材料を導入して成形した後、加熱または水を中子内に導入して中子を溶融または溶解させて成形品から流し出し、樹脂製バンパービームを成形する方法が開示されている。

【0005】かかる発明により、中子の形状には制約なくなり、複雑な形状の中空部のある成形品も製造することが可能となった。このため、アンダカット形状を自由にとることも可能で、製造工程が簡略となり、生産能率が上がった。しかしながら、該公報実施例に示されているごとき低融点金属性の中子は重たいために操作性に難があるし、低融点金属を溶融させて中子を製造したり、その中子を成形に使うまで保管したり、成形品から取り出す際は、溶融させた後の金属の処置が大変になるという問題がある。プラスチック製の中子でも大型となった場合にはそれ自身の重量はかなり重くなり、操作性に難があるし、たとえ小さな中子でも、水で溶解させたり、

加熱で溶融させたときに非常に時間がかかるという問題がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、中子を配置した型内に反応性液状原料を供給して、型内で重合させる反応射出成形品の製造法において、アンダーカット形状や中空部のある成形品を効率よく成形するための方法を提供することにある。

【0007】

【発明を解決するための手段】かかる発明の目的は、中子を配置した型内に反応性液状原料を供給して、型内で重合させる反応射出成形品の製造法において、溶剤に易溶性または熱溶融性のポリマーで成形された発泡体を中子として用いた後、型から成形品を取り出し、溶剤処理または加熱処理により中子を取り除くことによって達成される。

【0008】以下、本発明について詳細に説明する。

（反応成形）反応成形とは、モノマー、触媒系、硬化剤等からなる液状原料を、単独では安定な形態で反応原液とし、複数の反応原液の流れをミキサーあるいは衝突による混合力を利用して混合し、化学反応を生ぜしめて成形品を成形する方法である。

【0009】反応射出成形（RIM）やRTM、注型などの反応成形においては、低粘度の反応原液を金型内で反応させて、各種プラスチック成形品を製造している。この分野の技術進歩にしたがって、ノルボルネン系ポリマー、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ナイロン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウリア樹脂、フェノール樹脂など、適用できる樹脂の範囲も拡大してきている。

【0010】（反応成形原料）本発明にかかる成形原料は、反応成形に使用されている原料ならばよく、特に限定はされない。

【0011】具体的には、ノルボルネン系、エポキシ系、ウレタン系、ナイロン系、不飽和ポリエステル系、ウリア系、フェノール系などのモノマーあるいはプレポリマーが挙げられ、これらに、触媒、共触媒、硬化剤、反応促進剤、加硫剤、反応調節剤等を必要量添加するほか、目的に応じて酸化チタン、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、タルク、カーボンブラックなどの充填剤、各種顔料や染料等の着色剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、防曇剤、帯電防止剤、難燃剤、ジシクロペンタジエン系石油樹脂やその水添物の如き接着性向上剤などの改質材を添加して使用する。

【0012】例えば、ノルボルネン系モノマーとメタセシス触媒系を含有する反応原液を金型内に供給して塊状開環重合させると、ノルボルネン系ポリマー成形品が得られる。また、ポリオールとイソシアネートを含む反応原液を金型内で反応させると、ポリウレタン樹脂成形品が得られる。同様に、ポリエステルアミドブレポリマー

とカプロラクタムを反応原液とするナイロンRIM、エポキシ化合物とポリアミン、ポリアミドなどの硬化剤を反応原液とするエポキシRIM、不飽和ポリエステルRIMなどが挙げられる。

【0013】これらの中でもRIM法によるノルボルネン系ポリマーの成形は、通常の熱可塑性樹脂の射出成形に比べ、射出圧力が著しく低いため、安価で軽量の金型を使用でき、また、金型内での原料の流動性が良いので、インサート成形品や大型成形品、複雑な形状の成形品を製造するのに好ましい。そこで、ノルボルネン系RIMについて、さらに詳述する。

【0014】ノルボルネン系モノマー

本発明において用いるノルボルネン系モノマーは、ノルボルネン環をもつものであればいずれでもよいが、三環体以上の多環ノルボルネン系モノマーを用いると、熱変形温度の高い重合体が得られ複合成形体として要求される耐熱性を満たすことができる。また、本発明においては、生成する開環重合体を熱硬化型とすることができ、そのためには全モノマー中の少なくとも10重量%、好ましくは30重量%以上の架橋性モノマーを使用してもよい。

【0015】ノルボルネン系モノマーの具体例としては、ノルボルネン、ノルボルナジエンなどの二環体、ジシクロペンタジエンやジヒドロジシクロペンタジエンなどの三環体、テトラシクロドデセンなどの四環体、トリシクロペンタジエンなどの五環体、テトラシクロペンタジエンなどの七環体、これらのアルキル置換体（例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル置換体など）、アルケニル置換体（例えば、ビニル置換体など）、アルキリデン置換体（例えば、エチリデン置換体など）、アリール置換体（例えば、フェニル、トリル、ナフチル置換体など）、エステル基、エーテル基、シアノ基、ハロゲン原子などの極性基を有する置換体などが例示される。これらのモノマーは、1種以上を組合わせて用いてもよい。なかでも、入手の容易さ、反応性、耐熱性等の見地から、三環体ないし五環体が賞用される。

【0016】架橋性モノマーは、反応性の二重結合を2個以上有する多環ノルボルネン系モノマーであり、その具体例としてジシクロペンタジエン、トリシクロペンタジエン、テトラシクロペンタジエンなどが例示される。したがって、ノルボルネン系モノマーと架橋性モノマーが同一物である場合には格別他の架橋性モノマーを用いる必要はない。

【0017】なお、上記ノルボルネン系モノマーの1種以上と共に開環重合し得るシクロブテン、シクロペンテン、シクロペンタジエン、シクロオクテン、シクロドデセンなどの単環シクロオレフィンなどを、本発明の目的を損なわない範囲で併用することができる。

【0018】メタセシス触媒系

用いる触媒は、ノルボルネン系モノマーの開環重合用触媒として公知のメタセシス触媒と活性剤とからなるメタセシス触媒系であればいずれでもよく、具体例としては、タングステン、モリブデン、タンタルなどのハロゲン化物、オキシハロゲン化物、酸化物、有機アンモニウム塩などのメタセシス触媒が挙げられ、また、活性剤（共触媒）の具体例としては、アルキルアルミニウムハライド、アルコキシアルキルアルミニウムハライド、アリールオキシアルキルアルミニウムハライド、有機スズ化合物などが挙げられる。

【0019】メタセシス触媒は、ノルボルネン系モノマーの1モルに対し、通常、約0.01～50ミリモル、好ましくは0.1～20ミリモルの範囲で用いられる。活性剤は、触媒成分に対して、好ましくは1～10（モル比）の範囲で用いられる。メタセシス触媒および活性剤は、いずれもモノマーに溶解して用いる方が好ましいが、生成物の性質を本質的に損なわない範囲であれば少量の溶剤に懸濁または溶解させて用いてもよい。

【0020】ノルボルネン系ポリマーの好ましい製造法では、一般に、ノルボルネン系モノマーを二液に分けて別の容器に入れ、一方にはメタセシス触媒を、他方には活性剤を添加し、二種類の安定な反応液を調製する。この二種類の反応液を混合し、次いで所定形状の金型または型枠（両者を合せて金型という）中に注入し、そこで塊状による開環重合を行なう。

【0021】（中子）中子は、溶剤に易溶性または熱溶解性のポリマーで成形された発泡体で形成される。中子は、発泡倍率が1.1～100倍、好ましくは1.2～60倍、更に好ましくは1.5～30倍の発泡体を用いられる。発泡倍率が低いと、溶剤による溶解操作に時間がかかり、使用する溶剤も多量に必要となる。発泡倍率が高いと中子が成形時の樹脂圧に耐えられずに変形したり、損壊したり、あるいは反応液注入時に浮いたりする。

【0022】材質としては、通常、熱可塑性のポリマーが用いられるが、マトリックス原料の重合時に重合阻害性のないポリマーが成形品にベタツキを発生させず、未反応のモノマー臭も少ないので、より好ましい。また、反応液に易溶性の発泡体を中子として用いることは好ましくない。反応液の重合阻害を防止したり、中子が反応液で溶解してしまうのを防止するために、必要なら、マトリックス原料と中子の界面にあたる部分に重合阻害性のないポリマーや反応液に溶解しにくいポリマーをスプレーやハケで塗布したり、中子にフィルムを巻き付けて、界面の重合阻害を少なくして成形することもできる。かかる中子の表面処理剤としては、酢酸ビニル系、ゴム系、炭化水素系、ウレタン系、エポキシ系、フェノール系等の接着剤、塗料、コーティング剤、フィルム等が挙げられる。

【0023】また、架橋構造をもつポリマーでも、溶剤

で速やかに分解されるものならば中子として使用することができる。更に、中子には、溶剤に溶解しやすいように充填剤を添加して成形してもかまわない。使用される充填剤としては、カーボンブラック、炭酸カルシウム、アルミナ、カオリン等の粉末が挙げられるが、これに限定されるものではない。中子の厚みが厚く、作業が可能ならば、ナイフや手を使ってできるだけ中子を取り除いてから溶剤や熱処理を行ってもよい。

【0024】溶剤で溶解して取り除く中子

溶剤で溶解して取り除く中子は、その熱変形温度が通常30℃以上、より好ましくは50℃以上、更に好ましくは80℃以上のものである。熱変形温度が低いと型温や成形時の反応熱によって中子が変形し、所望の形状の成形品が得られない。溶剤に易溶ならば、熱変形温度は高いほど好ましい。

【0025】溶剤可溶性な中子を形成するための原料の具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ酢酸ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン、無水マレイン酸とスチレンの共重合体、ABS樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリノルボルネン系樹脂、ポリビニルピロリドン、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、ポリビニルエーテル、ポリ酢酸セルロース、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸エステル、ポリウレタン等の樹脂類、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリクロロブレン、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレン共重合体、スチレン-イソブレン-スチレン共重合体、ポリノルボルネン系エラストマー、ポリウレタン系エラストマー類等が挙げられ、また、水溶性中子を形成するための具体例としてはポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ゼラチン等が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

【0026】重合阻害性、適度の耐熱性、溶剤への溶解のしやすさ、入手の容易さ等の点から、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ酢酸ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン、ABS樹脂、ポリ塩化ビニルの中子が好ましく、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン、ABS樹脂の中子が更に好ましい。安全性の面からは、中子溶解後の処理の容易さ、引火性や毒性の危険性が少ないことから水により溶解する材質の中子を用いるのが好ましい。

【0027】加熱により取り除く中子

加熱により取り除く中子は、その熱変形温度が通常30℃～150℃、より好ましくは40℃～130℃、更に好ましくは50℃～110℃である。熱変形温度が低すぎると型温や成形時の反応熱によって中子が変形し、熱変形温度が高すぎると加熱温度をマトリックスのガラス転移温度近くまで上げねばならず、成形品自身の収縮や反り等の変形が生じたり、中子を溶融して取り除く操作

に時間がかかるようになる。

【0028】加熱で取り出す中子の具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ酢酸ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン、無水マレイン酸とスチレンの共重合体、ABS樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリノルボルネン系樹脂、ポリビニルピロリドン、ポリビニルエーテル、ポリ酢酸セルロース、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリウレタン等の樹脂類、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリクロロブレン、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレン共重合体、スチレン-イソブレン-スチレン共重合体、ポリノルボルネン系エラストマー、ポリウレタン系エラストマー類が挙げられるが、これに限定されるわけではない。

【0029】溶剤で溶解して取り除くことも加熱により取り除くこともできる中子の取り除き方は、設備や中子の形状、大きさにより、適宜決定される。一般的には、溶剤を使用した方法は中子を取り出すまでの操作は早く、きれいに取り出せるが、取り出した後の処理液の処分が必要となるのに対し、加熱による方法は、中子が加熱されるまでに時間を必要とし、中子が溶融している間に取り除き操作をしなければならない反面、取り除いた中子をそのまま処分できるという利点がある。

【0030】重合阻害性、適度の耐熱性、入手の容易さから、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ABS樹脂、ポリ塩化ビニルの中子が好ましい。

【0031】溶剤で溶解して取り除くことも加熱により取り除くこともできる中子を取り除く場合には、前記2種の方法を併用することもできる。かかる態様としては、例えば、加熱により中子の大部分を溶融しておき、残分を溶剤で洗い出す方法や加熱した中子を（未溶融状態）溶剤で洗い出し、処理時間を短縮する方法が考えられる。

【0032】（中子の製造法）中子は、発泡成形により、別途に成形されたものを用いる。発泡体の発泡手段には、①揮発性液体や分解性の液体を原料中に添加する。②空気、窒素等の気体を原料中に吹き込む。③スプレーにより原料を発泡させる。④反応性のガスを利用して原料を発泡させる。⑤可溶性物質に溶解した後、該可溶性物質を除去する方法などがある。これらの発泡手段に射出成形、押し出し成形等の技術を組み合わせて、発泡体を成形する。

【0033】例えば、キャピティの容量より少量の樹脂を急速に充填して発泡させたり、高圧の樹脂を射出充填した後、可動側金型を後退させて、キャピティ容量を拡大し発泡させる方法などがある。後者の方法で成形した発泡体は表面に発泡がほとんど見られない、いわゆるスキン層をもつ発泡体を得られる。

【0034】このようなスキン層をもつ発泡体を中子と

して用いると、マトリックス樹脂が発泡体に染み込まず、また、マトリックス重合阻害があるときでもマトリックスとの界面が平滑に成形でき、未反応の残存モノマー臭を少なくすることができるとともに、発泡体内部の気泡が重合時の反応熱で膨張し、マトリックスを型面におしつけるため成形品にヒケを生じないという利点がある。

【0035】そのほかにも、ポリスチレンの発泡製ビーズを用いて発泡成形する方法や塩ビのペーストで発泡成形する方法が挙げられるが、これらの方法に限定されるわけではない。

【0036】(中子の支持体) 必要なら、中子には、溶剤や加熱処理で溶解や溶融しない合成樹脂、金属、木材などで形成された支持体を中子の所望箇所に設けて、金型内で中子が反応液により浮くことを防止し、かつ、中子と金型内面との間に間隙を設け、均一な樹脂層を外周層として形成させることができる。支持体の形状としては、円筒形、平板状、円錐形、円錐台形など種々な形を取ることができる。支持体を設けるには、中子の表面に支持体を接着して固定したり、または輪ゴム状にして巻きつけるなど、適宜の方法がある。

【0037】(金型) 金型は、各種合成樹脂、アルミニウム、低融点合金、木、鉄など種々の材料で作成されたものが使用でき、単なる型枠であってもよい。

【0038】(成形条件) 反応成形は、複数の反応原料を別々にミキサーに移送し、パワーミキサー、スタティックミキサー等の混合装置を介した混合や、衝突混合により各原料を混合し反応液とし、かかる反応液を金型中に導いて硬化させ、成形品を得る成形法である。

【0039】一般的な成形方法は、成形方法により異なるが、注型では、混合圧力は $1 \sim 5 \text{ Kg/cm}^2$ 、RTMでは混合圧力は $5 \sim 50 \text{ Kg/cm}^2$ 、反応射出成形で射出圧が $50 \sim 150 \text{ Kg/cm}^2$ で衝突混合する。材料の種類や粘度等の性状に応じて、適当な成形方法、成形条件が選択される。

【0040】反応液の活性も、成形品の大きさや原料の充填速度に応じて、触媒系や硬化剤の量を適宜変化させて使用する。1サイクルの時間が5分以下に調整されることが多いが、1時間をこえる場合もあり、特に限定はされない。

【0041】本発明においては従来からRIM成形装置として公知の衝突混合装置を、二種類の反応原液を混合するために使用することができる。この場合、二種類の反応原液を取めた容器は別々の流れの供給源となる。二種類の流れをRIM機のみキシング・ヘッドで瞬間的に混合させ、次いで、金型中に注入し、そこで即座に塊状重合させて成形品を得る。

【0042】衝突混合装置以外にも、ダイナミックミキサーやスタチックミキサーなどの低圧注入機を使用することもできる。室温におけるポットライフが1時間もある

ような場合には、ミキサー中で二種類の反応溶液の混合が完了してから、予備加熱した金型中へ数回にわたって射出あるいは注入してもよく、また、連続的に注入してもよい。この方式の場合には、衝突混合装置に比較して装置を小型化することができ、また、低圧で操作可能という利点を有するうえ、ガラス繊維などの充填剤の充填量が多い場合に、注入スピードをゆっくりすることにより、系内に均一に反応液を含浸させることが可能となる。

【0043】また、本発明では二種類の反応原液を使用する方法に限定されない。当業者であれば容易に理解するように、例えば第三番目の容器にモノマーと所望の添加剤を入れて第三の流れとして使用するなど各種の変形が可能である。

【0044】なお、反応液は通常窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気下で貯蔵され、また操作されるが、成形金型は必ずしも不活性ガスでシールしなくてもよい。金型温度は、 30°C (室温) $\sim 200^\circ\text{C}$ の間に設定することが多い。金型温度は、重合反応を促進させる効果と硬化時の発熱を吸収する能力の兼ねあいで決定する。

【0045】以下に、ノルボルネン系モノマーの塊状開環重合の場合について詳述する。

ノルボルネン系モノマーの塊状開環重合

金型温度は、通常、室温以上、好ましくは $40 \sim 200^\circ\text{C}$ 、特に好ましくは $50 \sim 130^\circ\text{C}$ である。重合反応に用いる成分は、窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気下で貯蔵し、かつ操作することが好ましい。金型内の圧力は、 $0.1 \sim 10 \text{ kg/cm}^2$ 程度であり、重合時間は、通常、20分より短く、好ましくは5分以内である。

【0046】ノルボルネン系ポリマーには、酸化防止剤、充填材、補強材、発泡剤、顔料、着色剤、エラストマーなどの添加剤を配合することができる。これらの添加剤は、通常、反応液に溶解しないしは分散させて配合するが、金型内に配設しておく場合もある。

【0047】反応液に添加するエラストマーとしては、例えば、天然ゴム、ポリブタジエン、ポリイソブレン、スチレン-ブタジエン共重合体(SBR)、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(SBS)、スチレン-イソブレン-スチレン共重合体(SIS)、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー(EPDM)、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)およびこれらの水素化物などが挙げられる。これらのエラストマーを反応液に添加すると、得られるポリマーに耐衝撃性が付与されるだけでなく、反応液の粘度を調節することができる。

【0048】(中子の取り除き方) 型から取り出した成形品は、中子の熱変形温度がマトリックスの重合時の反応熱より充分高い場合には、金型セット時そのままの形態で成形品中に残っている。中子の熱変形温度が低い場

合には、マトリックスの重合時の反応熱により部分的あるいは全体的に溶融する。このような中子でも、溶剤あるいは加熱により成形品から取り除かれる。

【0049】溶剤を用いる場合は、使用した中子に応じて、中子を易溶する溶剤で中子を溶解する。マトリックスを侵す溶剤を使用するのは好ましくない。中子は金型に固定した部分を外部に露出しているため、かかる部分から溶剤を注入し、中子を溶解していく。支持体を装着した場合は、支持体を剥すと中子が外部に露出するので、かかる部分から溶剤を注入して中子を溶解する。ポリマーを溶解した液は溶剤を注入した部分から取り出すことができる。

【0050】成形に際して、反応熱では溶融しない程度の耐熱性のある発泡体を使い、成形品にしたときに中子が成形品表面から凸状にでている形状に成形することで、成形品を積み重ねても成形品と成形品の間に隙間が出来、成形品同士が接触して擦れ合わず、表面に傷をつけたりしないで搬送や保管をおこなえるようにそれらを積み重ねたり、あるいは凹状に成形した部分にはめ込んで積み重ねたりすることができる。この場合、使用直前に、現場で、中子の取り除き作業をおこなえばよい。この方法は、搬送時の包装の手間を省くとともに不良品の発生を防ぐ非常に効率的な方法である。

【0051】溶剤

中子が溶剤に易溶性ということは、室温で中子が溶剤に短時間に溶解するという意味で、易溶性であるほど溶剤により中子を溶かして取り除く操作が楽である。

【0052】溶剤の具体例としては、水、酢酸、酢酸、無水酢酸、アルカリ、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、イソヘプタン、イソオクタン、工業ガソリン、石油エーテル、石油ベンジン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ベンゼン、キシレン、ソルベントナフサ、デカリン、クレオソート油、テレピン油などの炭化水素系溶剤、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロフルオロメタン、塩化エチル、1, 2-ジクロロエタン、1, 2-ジプロモエタン、テトラクロロエタン、ジクロロエチレン、トリクロロエチレン、パークロロエチレン、ジクロロプロパン、塩化アミル、モノクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素系、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、フーゼル油、ベンジルアルコール、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル等のアルコール系溶剤、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、n-ブチルエーテル、アニソール、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶剤、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸アミル、プロピオン酸エチル等のエステル系溶剤、メチラール、アセタール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、

アセチルアセトン、シクロヘキサノン等のアルデヒド系溶剤及びケトン系溶剤、ニトロメタン、ニトロエタン、1-ニトロプロパン、2-ニトロプロパン、ニトロベンゼン、アセトニトリル、ジエチルアミン、トリエチルアミン、エチレンジアミン、ピリジン、モノエタノールアミン、ジメチルホルムアミド等の含窒素化合物、二硫化炭素、チオフェン、ジメチルスルホキシド等の含硫黄化合物、及びこれらの混合物等の各種有機溶剤の他、塩酸、硫酸等の無機酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ、これらの混合物が挙げられる。

【0053】使用する中子の材質と作業性、作業環境に応じて適宜これらの溶剤から選択して使用出来るが、マトリックスとなる樹脂を溶解しやすいものは好ましくない。マトリックスとなる樹脂が架橋性のポリマーならば、よほどひどい膨潤をしない限りこの点での配慮は不要だが、マトリックスとなる樹脂が熱可塑性のポリマーでは、この点に注意して溶剤を選択する必要がある。

【0054】有機溶剤を用いた場合、沈澱剤や凝集剤で溶剤に溶解したポリマーを除いた後、蒸留等で溶剤を回収して再使用することもできる。

【0055】具体的には、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ゼラチン等のポリマーならば水、温水；またポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、無水マレイン酸とスチレンの共重合体、ABS樹脂等ならばトルエン、キシレン、デカリン等の炭化水素系の溶剤；ポリビニルエーテルならばメタノール、アセトン；ポリ塩化ビニルならばシクロヘキサノン、ニトロベンゼン、テトラヒドロフラン、ピリジン、酢酸ブチル、ジクロロエタン、メチルイソブチルケトン等；酢酸セルロースならばアセトン；ポリアクリル酸エステル系及びポリメタクリル酸エステル系ならばアセトン、酢酸エチル、ジクロロエタン、ベンゼン；ポリウレタンならば硫酸、酢酸等；ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリクロロブレン、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレン共重合体、スチレン-イソブレン-スチレン共重合体、ポリウレタン等のエラストマーならばトルエンが挙げられる。

【0056】これらの溶剤は使用する中子とマトリックス樹脂の種類によって、扱い易い溶剤を適宜使用すればよい。また、使用時に溶剤を加熱して用いることにより作業時間を短縮することが出来る。

【0057】加熱手段

加熱により中子を溶融して取り除く方法としては、成形品ごと規定温度のオープンや恒温室に静置し、中子が全体的に溶融した後、該中子成分を取り除く方法や中子の樹脂の耐熱温度以上に加熱した金属棒などを中子に直接押し当てて中子を溶融する方法、あるいは高周波や電磁波で中子の樹脂のみを溶融する方法などがあげられるが、これに限定されるものではない。中子の熱変形温度がマトリックスの重合反応熱より充分低い場合は、成形

品脱型時に中子が溶融しているの、そのまま溶融した中子を取り除くことができる。

【0058】

【効果】本発明によれば、中子を配置した型内に反応性液状原料を供給して、型内で重合させる反応射出成形品の製造法において、アンダーカット形状や中空部のある成形品を効率よく成形するための方法が提供される。

【0059】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。なお、実施例中の部は、特に断りのないか

10 ぎり重量基準である。
【0060】【実施例1】厚み2cmで発泡倍率2倍のポリスチレン発泡体の板を10cm角にナイフで切り出し、更にその対向する2つの角から2cmを切り落として、図1に示すような形状の中子を作成した。該中子を型枠の中央にセットし、上部に金属板のおもしを置いて、中子が浮かないようにした。型枠は、内寸で、幅20cm、高さ14cm、奥行き6cmの木型で内側表面にアルミ箔を貼りつけて作成した。

20 【0061】中子をセットした前記型枠3をオープンで60℃に加熱した。

【0062】一方、ジシクロペンタジエン(DCP)とメチルテトラシクロドデセン(MTD)を9:1の重量比で混合した混合モノマー100部に、スチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合体(SIS)(クイントック3421、日本ゼオン社商品名)6.5部を加えて混合した。この液を2つの容器に入れ、一方には、混合モノマーに対しジエチルアルミニウムクロリド(DEAC)を41ミリモル濃度、n-プロピルアルコールを41ミリモル濃度、四塩化ケイ素を21ミリモル濃度と

30 なるようにそれぞれ添加した(A液)。
【0063】他方には、混合モノマーに対し、トリ(トリデシル)アンモニウムモリブデートを10ミリモル濃度となるように添加し、さらに混合モノマー100部当たりフェノール系酸化防止剤(エタノックス702、エチルコーポレーション社製)4部を添加した(B液)。

【0064】両反応液(A液/B液の混合比1/1)

を、前記の型枠の中へギヤーポンプとパワーミキサーを用いてほぼ常圧で、おもしろの下面まで速やかに注入した。注入後、約3分間重合反応を行い、成形品を得た。中子は重合熱で溶融し、発泡体は一部分しか残っていなかった。トルエンを中子のポリスチレンに注ぐとポリスチレンはすぐに溶解し、成形品からすぐに流しだせた。中空の一体成形品が得られた。

【0065】【比較例1】中子にポリスチレンの無発泡のシートを用いる以外は実施例1と同様にして、成形品を成形した。無発泡のシートは、厚み1mmのもの2枚を市販のプラスチック用接着剤で張り合わせて作成した。

【0066】中子は重合熱でマトリックスとの界面が一部溶融していたが、ほぼ原形のまま残っていた。トルエンを中子部分に注ぎ、中子部分を溶解した。中子はトルエンに溶解してゆくが、中子全てを溶解するのに30分以上を要した。

【0067】【実施例2】発泡倍率2倍のポリスチレン発泡体にかえて発泡倍率1.5倍のポリ塩化ビニールを用いた以外は実施例1と同様にして実験した。中子は反応熱では溶融していなかった。

【0068】120℃に熱した金属棒を中子に押し付けて、中子を溶融し取り除いた。中子を取り出すのに約5分の時間を要した。

【図面の簡単な説明】

【図1】中子をセットして反応液を注入したときの一部破断面とした透視図である。

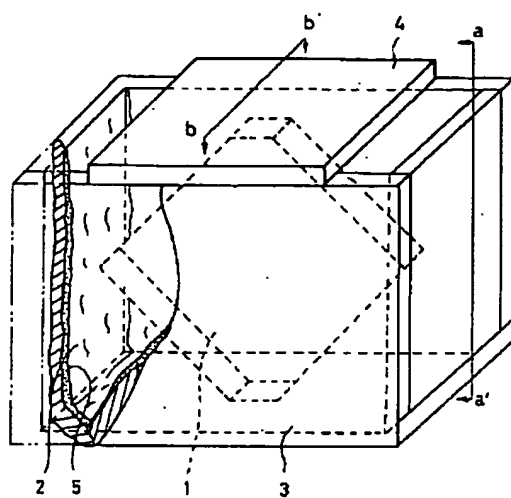
【図2】中子をセットして反応液を注入したときの断面図(図1のa-a'断面)である。

【図3】中子をセットして反応液を注入したときの断面図(図1のb-b'断面)である。

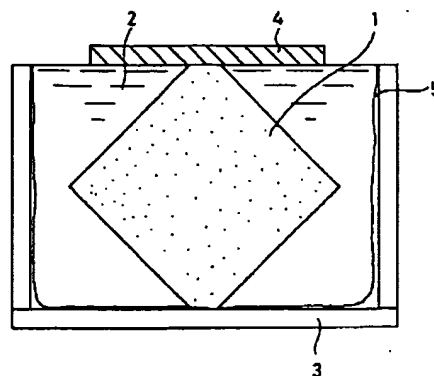
【符号の説明】

- 1 発泡体中子
- 2 反応液
- 3 木製型枠
- 4 金属板のおもし
- 5 アルミ箔

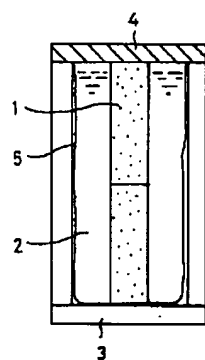
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵

B 2 9 C 45/44

// B 2 9 K 105:04

B 2 9 L 22:00

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

7179-4F

4F